

УДК 678.742.2

**О. В. Карманова**, кандидат технических наук, доцент (ВГУИТ);  
**Ю. Ф. Шутилин**, доктор технических наук, профессор (ВГУИТ);  
**Ю. А. Пименова**, магистрант (ВГУИТ);  
**Ж. С. Шашок**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ)

### ОСОБЕННОСТИ СШИВАНИЯ КАУЧУКОВ В ПРИСУТСТВИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ АКТИВАТОРОВ ВУЛКАНИЗАЦИИ

Изучены особенности структурирования полидиенов вулканизирующими системами на основе композиционных активаторов вулканизации. По анализам результатов исследования вулканизационных свойств композиций и упруго-прочностных показателей резин установлено, что модификация оксида цинка как основы образования действительных агентов вулканизации (ДАВ) приводит к увеличению активных центров вулканизации и, как следствие, к увеличению скорости вулканизации каучуков и улучшению физико-механических показателей резин.

The features of curing polydienes by vulcanizing system based on composite curing activators was studied. Based on analysis of the investigating results of cure and elastic-strength properties rubbers was found that the modification of zinc oxide as a basis of the formation of actual curing agents increases of the active sites of vulcanization and as a consequence, increases the rate of vulcanization and improving physical and mechanical properties of rubbers.

**Введение.** Накопленный многолетний опыт изучения вулканизации [1–4] как процесса сшивания макромолекул поперечными связями показывает, что создать единый вулканизирующий агент невозможно. Это связано с различиями молекулярного строения применяемых каучуков и чрезвычайным многообразием требований к изделиям в условиях эксплуатации. В последнее время изучение этого вопроса требует особого внимания ввиду необходимости быстрого реагирования на изменение сырьевой базы и вовлечение в производство ингредиентов, получение которых экономически более целесообразно, в том числе по энергетическим и (или) экологическим причинам.

Изучение различных способов модификации серных вулканизирующих систем, и особенно их компонентов, способных повлиять на ход процесса вулканизации и качество резин, приобретает и практическое значение. Оно включает вопросы совершенствования выпускных форм порошкообразных ингредиентов, особенно вводимых в смеси в малых дозировках, а также направленного регулирования продолжительности индукционного периода, скорости вулканизации композиций и показателей качества изделий.

В этой связи проведение работ в области исследования структуры и свойств резин, полученных с применением различных по составу и свойствам активирующих систем, как одной из возможностей изучения и уточнения механизма формирования продуктов взаимодействия компонентов при вулканизации является актуальным с теоретической и с практической точек

зрения. Существующие представления о природе действия активирующих систем при вулканизации базируются на различных точках зрения [3–4]. Помимо отсутствия общей концепции не выяснены еще многие частные вопросы, например, нет четких данных о роли оксидов металлов в различных по механизму действия вулканизирующих системах и разных по природе эластомеров.

**Основная часть.** Учитывая [1, 3], что диффузия представляет собой перенос вещества на молекулярном уровне, а в оксиде цинка молекула является лишь гипотетической, его диффузия в резиновой смеси маловероятна. Малая растворимость оксида цинка в сочетании с диффузией в каучуках основных компонентов вулканизирующей системы предполагает образование центров гетерофазной вулканизации [3–6], которые существенно различаются в системах с неодинаковым количеством оксида цинка. В связи с этим нами исследовались цинковые белила с различным содержанием полезного вещества – оксида цинка, которое варьировалось от 86,0 до 99,8%. Физико-химические показатели торговых марок цинковых белил разных производителей приведены в табл. 1. Анализ данных табл. 1 показал, что в состав цинковых белил помимо оксида цинка входят различные примеси в виде оксидов металлов (преимущественно оксиды кальция и магния) и небольшая доля органических соединений. В этой связи представляло интерес изучить индивидуальное влияние этих оксидов на кинетику вулканизации, структуру вулканизационной сетки и показатели резин.

Таблица 1

**Физико-химические характеристики цинковых белил различных марок**

Шифр образца	ZnO*, %	Содержание примесей (CaO, MgO, FeO, PbO), %	Отсев на сите № 014, %	$\Delta$ , %	$S$ , мкм
1	99,8	0,172	–	0,02	30
2	99,8	0,148	–	0,03	30
3	97,5	0,169	–	0,13	40
4	94,7	0,310	0,15	1,8	50
5	89,0	1,210	1,04	4,7	80
6	86,0	4,258	1,21	7,2	90

\*Содержание основного вещества в пересчете на ZnO;

 $\Delta$  – потери массы при прокаливании; $S$  – степень дисперсности

В табл. 2 обобщены результаты использования в качестве активаторов вулканизации оксидов металлов, обладающих амфотерными (цинк, железо) и щелочными (кальций, магний) свойствами.

Установлено, что при близких уровнях связывания серы цинковые белила обеспечивают оптимальное сочетание длины, типов и вариантов стереоприсоединения поперечных серных связей. При этом добавление к цинковым белилам даже небольшого количества оксидов кальция или магния приводит к снижению прочностных свойств резин. Теоретически это означает, что при близких уровнях связывания серы цинковые белила обеспечивают оптимальное сочетание длины, типов и вариантов стереоприсоединения поперечных серных связей. Изменения физико-механических показателей резин связаны с различиями в структуре пространственной сетки вулканизатов, полученных с применением различных оксидов ме-

таллов, а именно: цинковые белила обеспечивают в ходе вулканизации формирование оптимальной вулканизационной структуры.

В табл. 3 представлены результаты испытаний резиновых смесей и вулканизатов, содержащих цинковые белила различного качества. В ходе испытаний резиновых смесей и резин, изготовленных на основе шести марок цинковых белил, установлено снижение скорости вулканизации с уменьшением содержания полезного вещества в цинковых белилах, что оказывает влияние на структуру пространственной сетки и физико-механические показатели вулканизатов. При этом в резинах с эффективными активирующими системами (99,7–99,8% оксида цинка в белилах) области прочных физических или химических взаимодействий чередуются, вероятно, с областями ослабленных межмолекулярных взаимодействий [1, 5–6]. Это вызывает микронеоднородное распределение поперечных связей в среде эластомера.

Таблица 2

**Влияние природы и соотношения активаторов вулканизации на свойства резиновых смесей и упруго-прочностные показатели резин на основе СКИ-3**

Активатор вулканизации	$M_V$ , усл. ед.	$\tau_{90}$ , мин (155°C)	$M_{300}$ , МПа	$f_p$ , МПа	$\varepsilon$ , %	$B$ , кН/м	$N$ , тыс. циклов	$S_{св} \times 10^2$ , %
ZnO	38	7,7	11,5	18,0	403	68	167	18
MgO	27	5,5	4,7	8,9	443	20	143	25
CaO	46	5,0	6,4	8,7	367	26	192	25
ZnO : MgO (1 : 1)	40	7,0	7,8	11,2	373	24	190	32
ZnO : MgO (1 : 2)	40	7,0	9,4	14,6	410	31	158	25
ZnO : CaO (1 : 1)	42	6,0	7,6	11,9	393	32	126	20
ZnO : CaO (1 : 2)	42	7,3	10,3	12,6	346	28	144	20
MgO : CaO (1 : 1)	29	4,5	6,7	9,8	383	21	190	20
MgO : CaO (1 : 4)	32	10,0	5,8	9,9	406	22	65	32
ZnO : MgO : CaO (1 : 1 : 2)	42	7,4	9,2	11,5	345	25	101	20
ZnO : Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10 : 1)	27	9,4	12,1	17,6	397	39	154	28
ZnO : Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1 : 1)	36	8,0	11,7	18,5	406	63	170	20

Примечание:  $M_V$  – вязкость по Муни;  $\tau_{90}$  – оптимальное время вулканизации;  $M_{300}$  – условное напряжение при 300% удлинении;  $f_p$  – основная прочность при растяжении;  $\varepsilon$  – относительное удлинение при разрыве;  $B$  – сопротивление раздиру;  $N$  – динамическая выносливость;  $S_{св}$  – содержание свободной серы.

В результате активированного сшивания в таких системах формируется более «густая» и прочная сетчатая структура [1, 5] с уменьшенным количеством свободной серы, обеспечивая этим улучшенные свойства вулканизатам (табл. 3). Авторами [1–2] отмечено, что при недостатке оксида цинка протекают реакции, направленные преимущественно на образование внутрициклических сульфидов и меньшего количества полисульфидных поперечных связей.

Это согласуется с данными табл. 3: при достаточно высоком содержании оксида цинка (6 мас. ч. по рецепту), но недостаточном его количестве (как химически чистого вещества), способном вступать в эффективное взаимодействие, свойства композиций ухудшаются.

Таблица 3

**Влияние основного вещества на свойства резиновых смесей и резин на основе каучука СКН-3**

Показатели	Содержание основного вещества ZnO, %					
	99,8	99,7	97,5	94,7	89,0	86,0
$M_v$ , усл. ед.	50,4	52,5	56,7	52,5	54,6	56,7
$\tau_{90}$ , мин (190°C)	1,7	1,7	1,9	1,9	2,0	2,1
$M_{300}$ , МПа	13,9	13,7	13,3	13,0	12,8	9,5
$f_p$ , МПа	22,0	21,1	18,8	18,2	18,1	14,7
$\epsilon$ , %	460	470	440	440	425	395
$B$ , кН/м	66,7	59,9	45,1	38,5	35,6	27,1
$H_A$ , усл. ед.	37	39	37	37	36	36
$E$ , %	61	58	58	59	60	57
$N$ , тыс. циклов	9,4	9,5	9,3	9,2	70	6,2
$S_{св}$ , %	0,24	0,28	0,41	0,30	0,34	0,38
$n_{эф} \times 10^{-19}$ , см <sup>-3</sup>	7,4	7,4	7,3	7,1	6,3	6,0

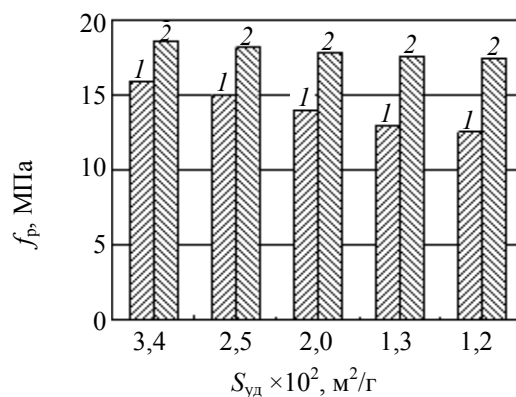
Снижение устойчивости резин к действию многократного растяжения пропорционально снижению доли оксида цинка в белилах, что связано и с увеличением количества макродефектов сетки вулканизатов, которые могут возникнуть как из-за наличия нерастворяющихся частиц минеральных примесей, так и из-за увеличения размеров частиц цинковых белил.

Из литературных источников [6–8] и производственных приемов известно несколько способов физико-химической модификации серных вулканизирующих систем различного состава. Это одновременно затрагивает как проблемы улучшения диспергируемости ингредиентов в резиновых смесях [6, 9], взаимоактивации компонентов, образования активных комплексов и новых химических соединений [5, 8], так и вопросы совершенствования выпускных форм порошкообразных компонентов и улучшения экологической ситуации в подготовительных цехах [6–8]. Создание активирующих комплексов путем модификации цинковых бе-

лил с различным содержанием оксида цинка может обеспечить новые свойства композициям на их основе. Модификация цинковых белил путем их механического измельчения с последующим определением степени дисперсности привела к улучшению качества резин (рисунк), вероятно, вследствие образования большего количества частиц ДАВ.

Исследование свойств протекторных, бреккерных и резин обкладки транспортных лент показало, что изменение степени дисперсности белил не влияет на скорость вулканизации композиций, т. е. на скорость реакций образования ДАВ. Однако измельчение менее 30 мкм обусловило снижение физико-механических показателей исследуемых резин, что объясняется, скорее всего, качественным переходом реакций с участием ДАВ от гетерогенного к гомогенному типу.

Принимая во внимание, что оксид цинка не является молекулярным кристаллом и не может образовывать с ускорителями и серой эвтектических смесей и твердых растворов [1, 6], и в процессе приготовления резиновой смеси взаимодействует прежде всего с жирной кислотой, изучен характер изменения механизма формирования ДАВ и структуры пространственной сетки резин при модификации цинковых белил путем сплавления оксида цинка со стеариновой кислотой при 70–100°C в течение 24–72 ч.



Зависимости изменения условной прочности при разрыве обкладочной резины от удельной поверхности цинковых белил  $S_{уд}$ : 1 – исходные цинковые белила; 2 – после измельчения

Особенности изменения структуры композиций и их составных частей, вызванные различиями в условиях модификации содержащих их цинковых белил, были оценены количественно и качественно при исследовании свойств смесей и физико-механических показателей вулканизатов. Свойства композиций, содержащие активаторы вулканизации в виде сплавов, приведены в табл. 4.

Таблица 4

**Свойства резиновых смесей и резин на основе СКИ-3 с цинковыми белилами марки БЦОМ  
(№ 1, содержание ZnO 99,8%)**

Показатели	Смесь ZnO и стеарина	Сплав, 70°C		Сплав, 110°C	
		24 ч	72 ч	24 ч	72 ч
$M_v$ , усл. ед.	50,4	54,6	42,0	50,4	44,1
$M_{min}$ , дН · м	5,2	7,5	3,5	7,8	3,2
$M_{max}$ , дН · м	29,2	28,0	20,6	29,3	20,1
$M_{90}$ , дН · м	26,8	26,0	18,9	27,2	18,4
$\tau_{90}$ , мин	1,7	1,7	1,7	1,7	1,9
$S_{св}$ , %	0,24	0,25	0,17	0,24	0,10
$n_{эф} \times 10^{-19}$ , см <sup>-3</sup>	7,4	7,1	5,1	7,2	5,9
$M_{300}$ , МПа	13,9	13,5	7,4	13,0	8,1
$f_p$ , МПа	22,0	21,0	13,5	17,1	14,0
$\epsilon$ , %	460	445	437	460	423
$B$ , кН/м	66,6	31,0	12,1	46,8	15,8
$E$ , %	37	36	32	34	30
$H_A$ , усл. ед.	61	59	61	61	65
$N$ , тыс. циклов	9,4	10,6	13,2	8,9	10,7

Анализ показал, что вязкость резиновых смесей на основе каучука СКИ-3 имеет тенденцию к снижению при увеличении времени сплавления независимо от температуры процесса. Отмечено повышение вулканизационной активности цинковых белил с пониженным содержанием основного вещества при использовании последних в составе сплавов и улучшение качества вулканизатов.

Установленный факт улучшения прочностных показателей резин связан с формированием (во время приготовления сплава и начала процесса вулканизации) промежуточных комплексов оптимального строения и активности, что обуславливает в дальнейшем (на последних стадиях вулканизации) эффективное использование серы.

Общий анализ экспериментальных данных позволил определить время механического воздействия на системы, обеспечивающее проведение регулируемой модификации цинковых белил. Обнаруженные сходства в характере изменения основных свойств композиций с модифицированными различными способами белилами позволили выдвинуть гипотезу о существовании «предшественников» ДАВ, представляющих собой комплексы с одним или несколькими фрагментами жирной кислоты. Количество фрагментов жирной кислоты определяется временем предварительной обработки системы «оксид цинка : стеариновая кислота» и, соответственно, степенью химических превращений компонентов в них. В результате сшивания в таких системах формируется оптимальная сетчатая структура, обеспечивающая вулканизатам лучшие технические свойства.

**Заключение.** Проведенные исследования позволяют уточнить механизм взаимодействия компонентов вулканизирующей группы в присутствии различных активаторов и систем в ходе образования ДАВ и оценить возможность применения модифицированных цинковых белил с пониженным содержанием полезного вещества.

### Литература

1. Применение твердых растворов оксидов металлов в качестве активаторов процесса вулканизации резиновых смесей / А. А. Донцов [и др.] // Качество и ресурсосберегающая технология в резиновой промышленности: материалы конф., Ярославль, 22–24 мая 1991 г. / Ярослав. политехн. ин-т. – Ярославль, 1991. – С. 171.
2. Sulfur vulcanization of natural rubber for benzothiazole accelerated formulations: from reaction mechanisms to a rational kinetic model / P. Ghosh [et al.] // Rubber Chem. Technol. – 2003. – No. 76. – P. 592–693.
3. Шутилин, Ю. Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров / Ю. Ф. Шутилин. – Воронеж: Воронеж. гос. техн. акад., 2003. – 871 с.
4. Карманова, О. В. Особенности формирования структуры вулканизатов / О. В. Карманова, В. В. Калмыков // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2006. – Т. 8, № 2. – С. 112–116.
5. Шершнев, В. А. Развитие представлений о роли активаторов серной вулканизации углеводородных эластомеров. Часть 1 / В. А. Шершнев // Каучук и резина. – 2012. – № 1. – С. 31–36.

6. Экологические аспекты модификации ингредиентов и технология производства шин / А. А. Мухитдинов [и др.]. – Казань: Фэн, 1999. – 400 с.

7. Пучков, А. Ф. Возможности создания Диспрактола I полифункционального действия / А. Ф. Пучков, В. Ф. Каблов, Е. В. Талби // Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии: тезисы XIII междунар. науч.-практ. конф. 21–25 мая 2007 г. / ООО «НТЦ «НИИШП». – М., 2007. – С. 142–143.

8. Активатор вулканизации резиновых смесей на основе ненасыщенных каучуков: пат. 2103284 РФ, МКП7 С 08L9/00, С08K3/22, С08K5/09,

С08K5/3412, С08K5/43. / А. Ф. Пучков, В. Ф. Каблов, С. В. Туренко, Е. В. Талби; заявитель и патентообладатель Волгоград. гос. техн. ун-т. – № 95108169/04; заявл. 15.03.2006; опубл. 27.01.98 // Официальный бюл. / Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. – 1998. – Ч. 1. – С. 151.

9. Минуленко, Л. И. Активаторы вулканизации / Л. И. Минуленко, Н. А. Бояркина, Л. Е. Заикина // Сырье и материалы для производства РТИ. – 2001. – № 3. – С. 17–22.

*Поступила 05.03.2013*